

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-194928

⑤Int.Cl.⁴ 識別記号 庁内整理番号 ④公開 昭和63年(1988)8月12日
 B 29 C 61/08 7446-4F
 55/28 7446-4F
 B 32 B 27/32 E-8115-4F
 // B 29 K 23:00
 105:02
 B 29 L 7:00 4F 審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑥発明の名称 熱収縮包装用ポリエチレンフィルムの製造方法

⑦特 願 昭62-27559

⑧出 願 昭62(1987)2月9日

⑦発 明 者 降 井 正 治 郎 三重県四日市市東邦町1番地 三菱油化株式会社樹脂研究所内

⑦発 明 者 宮 崎 長 生 三重県四日市市東邦町1番地 三菱油化株式会社樹脂研究所内

⑦出 願 人 三菱油化株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

⑦代 理 人 弁理士 長谷 正久 外1名

明 細 書

ンフィルムの製造方法に関する。

(a)従来の技術

従来より、分岐状低密度ポリエチレンを高ブローアップ比でインフレーション成形して得られるフィルムは、縦方向および横方向共に熱収縮率が大きいことから、熱収縮包装用フィルムとして広く用いられている。しかしながら、このフィルムは引張強度が小さく、また透明性が劣るという欠点を有する。

一方、直鎖状低密度ポリエチレンは、分岐状低密度ポリエチレンに比べて引張強度が大きい等包装用フィルムとして優れた特性を備えているが、熔融張力が小さいため成形安定性が劣り、特に、高ブローアップ比でのインフレーション成形は困難であつて、熱収縮率の大きいフィルムを得ることができない。また、透明性も満足できるものではない。

また、直鎖状低密度ポリエチレンのこの成形安定性を改良する方法として、分岐状低密度ポリエチレンを混合することが一般に行なわれて

1. 発明の名称

熱収縮包装用ポリエチレンフィルムの製造方法

2. 特許請求の範囲

密度0.915～0.935g/cm³の直鎖状低密度ポリエチレン100重量部に対してラジカル発生剤を0.01～0.1重量部添加して該ラジカル発生剤を分解させて変成した変性ポリエチレンを中間層とし、密度0.915～0.935g/cm³の低密度ポリエチレンをその両表面層とした積層物を環状ダイより熔融共押出しし、しかる後、ブローアップ比3.0以上でインフレーション成形することを特徴とする熱収縮包装用ポリエチレンフィルムの製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(i)産業上の利用分野

本発明は、熱収縮率が大きいと共に引張強度および透明性に優れた熱収縮包装用ポリエチレ

あり、さらに、微量のラジカル発生剤を添加することが知られている（例えば、特開昭57-38837号公報参照）。しかしながら、前者の方法では、熱収縮率、特に横方向の熱収縮率が満足できる程には到らないと共に引張強度が低下するという問題があり、後者の方法では、引張強度の低下は阻止し得るものの熱収縮率が依然として小さいという問題がある。

(イ) 発明が解決しようとする問題点

本発明は、熱収縮包装用ポリエチレンフィルムの上述の問題に着目し、熱収縮率が大きいと共に引張強度および透明性に優れた熱収縮包装用ポリエチレンフィルムの製造方法を提供することを目的としてなされたものである。

(ロ) 問題点を解決するための手段

本発明の熱収縮包装用ポリエチレンフィルムの製造方法は、以下詳述すれば、密度 $0.915 \sim 0.935 \text{ g/cm}^3$ の直鎖状低密度ポリエチレン 100 重量部に対してラジカル発生剤を 0.01 ～ 0.1 重量部添加して該ラジカル発生剤を分解

本発明で用いられるこの直鎖状低密度ポリエチレンは、JIS K6760に準拠して190℃、荷重2.16kgで測定したメルトインデックスが好ましくは 3.0 g/10分 以下、特に好ましくは $0.5 \sim 2.0 \text{ g/10分}$ のものである。メルトインデックスが 3.0 g/10分 より大きいと、高ブローアップ比でのインフレーション成形が困難となり、結果として熱収縮率の大きいフィルムが得られにくくなる。

また、本発明における直鎖状低密度ポリエチレンは、同上の荷重2.16kgでのメルトインデックスに対する荷重10kgでのメルトインデックスの比、所謂、メルトフローレシオが6.5～8.0であるのが、フィルムの引張強度の面から好ましい。

なお、本発明において、直鎖状低密度ポリエチレンに、分岐状低密度ポリエチレン、および、酢酸ビニル含有量が20重量%までのエチレン-酢酸ビニル共重合体等を、50重量%を限度として混合することも可能である。

させて変成した変性ポリエチレンを中間層とし、密度 $0.915 \sim 0.935 \text{ g/cm}^3$ の低密度ポリエチレンをその両表面層とした積層物を環状ダイより熔融共押出しし、しかる後、ブローアップ比3.0以上でインフレーション成形することを特徴とする。

本発明における直鎖状低密度ポリエチレンとは、エチレンに、プロピレン、ブテン-1、ヘキセン-1、4-メチルペンテン-1、オクテン-1、デセン-1等の他の α -オレフィン一種以上を1～20重量%、好ましくは5～15重量%共重合させることによつて、その密度を $0.915 \sim 0.935 \text{ g/cm}^3$ とした共重合体であつて、チーグラ型触媒またはフィリップス型触媒を用いてイオン反応により生成される樹脂であり、従来より熱収縮包装用フィルムとして用いられている、酸素ラジカルを開始剤として高圧力下でラジカル反応によりエチレンを重合して生成される分岐状低密度ポリエチレンとは異なるものである。

本発明におけるラジカル発生剤としては、半減期が1分となる分解温度が $130 \sim 300^\circ\text{C}$ の範囲のものが好ましく、例えば、ジクミルパーオキサイド、ジ-*tert*-ブチルパーオキシジイソプロピルベンゼン、2,5-ジメチル-2,5-ジ-*tert*-ブチルパーオキシヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ-*tert*-ブチルパーオキシヘキシン-3、*tert*-ブチルパーオキシクメン等が挙げられる。

本発明において、このラジカル発生剤を、直鎖状低密度ポリエチレン100重量部に対して0.01～0.1重量部添加して分解温度以上に加熱して分解させ、直鎖状低密度ポリエチレンと反応させることによつてポリエチレンを変成する。ここで、ラジカル発生剤の添加量が0.01重量部より少ない場合は、得られるフィルムの熱収縮率が未だ充分ではなく、また、0.1重量部より多い場合は、直鎖状低密度ポリエチレンの変成の程度が大きくなり過ぎて、安定した熔融押出しが困難になる。

この変成の方法としては、例えば、直鎖状低密度ポリエチレンペレットと、ラジカル発生剤または予め作製した高濃度ラジカル発生剤含有のマスターバッチペレットとをドライブレンドし、インフレーション成形機の押出機に供給して、直鎖状低密度ポリエチレンの融点以上でかつラジカル発生剤の分解温度以上の温度で混練して、環状ダイより溶融共押出しする方法、および、直鎖状低密度ポリエチレンペレットとラジカル発生剤とを、押出機、パンバリーミキサー等の混練機を用いて直鎖状低密度ポリエチレンの融点以上でかつラジカル発生剤の分解温度以上の温度で混練してペレット化し、このペレットをインフレーション成形に供する方法等を挙げることができる。

本発明においては、前述の方法により変性した変性ポリエチレンを中間層とし、密度 $0.915 \sim 0.935 \text{ g/cm}^3$ の低密度ポリエチレンをその両表面層とした積層物をインフレーション成形機の環状ダイより溶融共押出しする。

付作用および効果

本発明の熱収縮包装用ポリエチレンフィルムの製造方法は、特定の直鎖状低密度ポリエチレンをラジカル発生剤で適度に変成した変性ポリエチレンを用い、しかも、高ブローアップ比でインフレーション成形するので、熱収縮率が大きいと共に引張強度に優れ、かつ、この変性ポリエチレンを中間層とし特定の低密度ポリエチレンをその両表面層とした積層物とするので、透明性に優れた、熱収縮包装用ポリエチレンフィルムを安定して製造できるものである。

(イ)実施例

実施例1

直鎖状低密度ポリエチレンとしての密度 0.920 g/cm^3 、メルトインデックス 1.0 g/10分 、メルトフローレシオ 7.1 のエチレン-ブテン-1共重合体 100 重量部と、分岐状低密度ポリエチレン(密度 0.919 g/cm^3 、メルトインデックス 12 g/10分) 99 重量%とラジカル発生剤としての 2.5 -ジメチル- 2.5 -ジ

この両表面層の低密度ポリエチレンとしては、中間層に使用したと同じ直鎖状低密度ポリエチレン、および、分岐状低密度ポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体等が用いられ、メルトインデックスは $0.1 \sim 10 \text{ g/10分}$ のものが好ましい。

変性ポリエチレン単層としたのでは、得られるフィルムの透明性が劣ることとなる。

次いで、本発明において、共押出した積層物を、ブローアップ比 3.0 以上、好ましくは $3.5 \sim 6.0$ でインフレーション成形する。ここで、ブローアップ比が 3.0 より小さいと、得られるフィルムの横方向の熱収縮率が小さいものとしかならない。

なお、本発明における熱収縮包装用ポリエチレンフィルムの厚みは、通常、 $30 \sim 200 \mu$ 程度とし、うち、変性ポリエチレンからなる中間層の厚みの割合は、 $10 \sim 95\%$ の範囲とするが、インフレーション成形性および熱収縮性の面から $50 \sim 90\%$ とするのが好ましい。

ー α -ブチルパーオキシヘキサン(分解温度 179°C) 1 重量%とを、押出機を用いて 130°C で溶融混練してペレット化することにより作製したラジカル発生剤マスターバッチ 5 重量部とを、ドライブレンドし、スクリュー径 40 mm の押出機にて 210°C で溶融混練してラジカル発生剤を分解させて直鎖状低密度ポリエチレンを変成し、一方、同じ直鎖状低密度ポリエチレンを別の押出機にて溶融混練し、両者を一台の環状三層ダイに供給して、前者の変性ポリエチレンを中間層とし後者の低密度ポリエチレンをその両表面層とした積層物として共押出しし、しかる後、ブローアップ比 4.0 、引取速度 10 m/分 で空冷インフレーション成形することにより、厚み 50μ で、その構成比 $1:8:1$ のインフレーションフィルムを製造した。

得られたフィルムについて、縦方向および横方向の熱収縮率、引張強度および靱度を測定し、結果を表に示した。

なお、熱収縮率は、一辺が縦方向と平行とな

るように切り取つた一辺の長さ100mmの正方形のサンプルを、140℃のシリコンオイル浴中に3分間浸漬した後、空冷して縦および横方向の長さを測定し、次式に従つて算出した。

$$\text{熱収縮率(\%)} = \frac{\text{浸漬前の長さ(mm)} - \text{浸漬後の長さ(mm)}}{\text{浸漬前の長さ(mm)}} \times 100$$

また、引張強度はJIS Z1702に、靱度はJIS K6714にそれぞれ基いて測定した。

実施例2

中間層と両表面層の厚み構成比を1:4:1とした外は、実施例1と同様にしてインフレーションフィルムを製造した。

熱収縮率、引張強度および靱度の測定結果を表に示す。

実施例3

両表面層の低密度ポリエチレンとして、密度0.924g/cm³、メルトインデックス0.7g/10分の分岐状低密度ポリエチレンを用いた外

を中間層とし、中間層と両表面層の厚み構成比を1:2:1とした外は、実施例1と同様にしてフィルムを製造した。

比較例5

ブローアップ比を2.0とした外は、実施例1と同様にしてフィルムを製造した。

(以下余白)

は、実施例1と同様にしてインフレーションフィルムを製造した。

熱収縮率、引張強度および靱度の測定結果を表に示す。

比較例1

変性ポリエチレンを単層で厚み50μとした外は、実施例1と同様にしてフィルムを製造した。

比較例2

ラジカル発生剤マスターバッチを用いず、直鎖状低密度ポリエチレンのみを用いた外は、比較例1と同様にしてフィルムを製造した。

比較例3

直鎖状低密度ポリエチレンに代えて、密度0.920g/cm³、メルトインデックス0.1g/10分の分岐状低密度ポリエチレンを用いた外は、比較例2と同様にしてフィルムを製造した。

比較例4

ラジカル発生剤マスターバッチを用いず、比較例3で用いたと同じ分岐状低密度ポリエチレン

	熱収縮率(%)		引張強度(kg/cm ²)		靱度(%)
	縦方向	横方向	縦方向	横方向	
実施例1	8.1	5.5	502	454	6.0
2	7.9	4.4	479	448	7.1
3	8.1	5.3	329	425	5.6
比較例1	7.9	5.9	495	455	35.9
2	2.2	1.7	450	425	27.0
3	8.0	6.4	285	275	31.0
4	8.3	5.4	280	307	9.7
5	8.2	1.0	610	308	6.4

特許出願人 三菱油化株式会社

代理人 弁理士 長谷正久

(ほか1名)